

N.º 46

LIBRARY
FISH & WILDLIFE SERVICE
PACIFIC OCEANIC FISHERY
INVESTIGATIONS

19 de julio de 1951.

NOV 7 1951

BOLETIN DEL INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA

Estudio de los wolframatos como agentes
inhibidores de la corrosión

OR

J. ARAVIO-TORRE y A. ARÉVALO



MINISTERIO DE MARINA

MADRID

NUMEROS PUBLICADOS

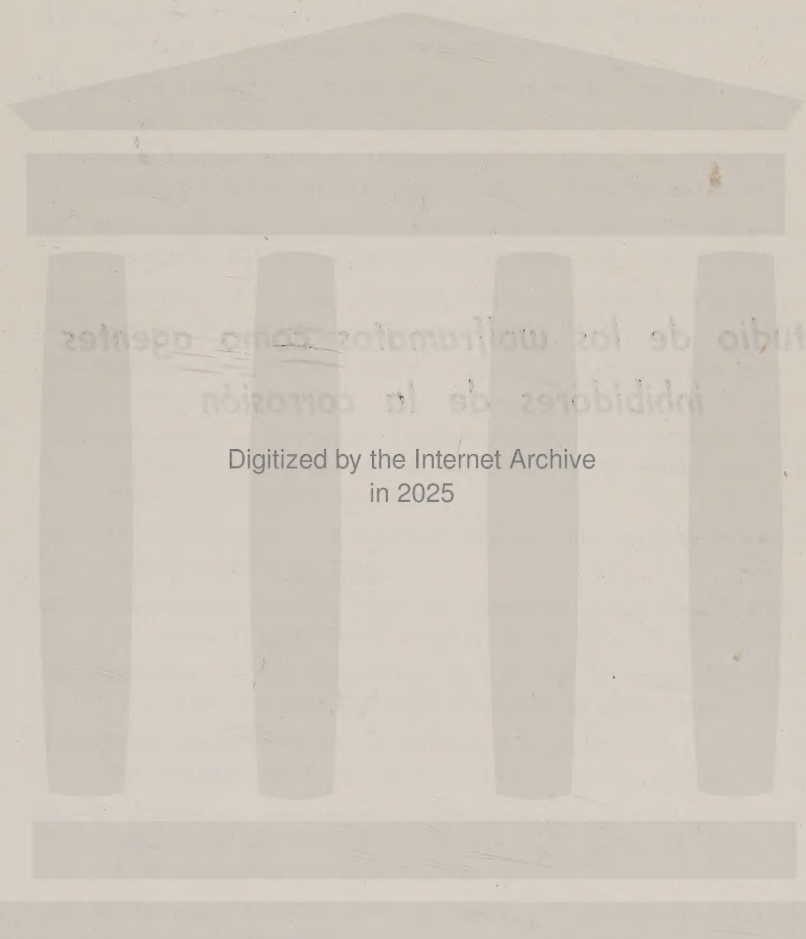
- 11.—José M.^a NAVAZ: "Estudio de la Ría de Pasajes en relación con su producción de moluscos comestibles (Con una carta bionómica)".
- 12.—Antonio FERNÁNDEZ DEL RIEGO: "Iniciación al estudio de la variación estacional del valor alimenticio de la sardina (*Sardina pilchardus* Walb.)".
- 13.—M.^a Jesús DEL VAL y M.^a Dolores GARCÍA PINEDA: "Ensayos de algas marinas industriales".
- 14.—Francisco POGGIO y María MARTÍN RETORTILLO: "Espectro de absorción de los aceites de oliva en la zona ultravioleta".
- 15.—Miguel OLIVER: "Contribución al estudio de la biometría y biología de la faneca, *Gadus luscus* (L.)".
- 16.—Juan Antonio SAMALEA: "Exploración del Banco del Xauen, accidente topográfico descubierto frente al Peñón de Vélez de la Gomera".
- 17.—Emma BARDÁN, F. DE P. NAVARRO y O. RODRÍGUEZ: "Nuevos datos sobre la sardina del Mar de Alborán (agosto de 1948 a marzo de 1949)".
- 18.—Campañas del "XAUEN" en 1947 y 1948 en el Mar de Alborán y en el Estrecho de Gibraltar.—Registro de operaciones.
- 19.—Luis BELLÓN y Emma BARDÁN DE BELLÓN: "Algunos datos sobre los *Thunnidae* de Canarias".
- 20.—José AMENGUAL-FERRAGUT: "Ensayo de sistemática biocenótica aplicada al estudio de los yacimientos de moluscos, con un estudio inicial de los yacimientos de la ría de Noya".
- 21.—M.^a Luisa GONZÁLEZ SABARIEGOS: "Introducción al estudio de la transparencia del agua del mar".
- 22.—Buenaventura ANDREU: "Sobre la presencia de dos cercarias en el ovario de almeja (*Tapes aureus* Gmelin) de la bahía de Santander".
- 23.—Campañas del "MALASPINA" en 1947 y 1948 en aguas del Sáhara, desde Cabo Juby a Punta Durnford.—Registro de operaciones.
- 24.—Emilio ANADÓN: "Sobre la sustitución alternativa en el litoral gallego de los llamados peces emigrantes (sardina, espadín, anchoa y jurel)".
- 25.—E. JIMENO, S. MEDINA-CASTELLANOS y J. ARAVIO-TORRE: "Contribución al estudio de las pinturas submarinas para barcos de acero. II. Estudio de la protección activa de los pigmentos".
- 26.—M. OLIVER: "Estudios sobre el Espadín (*Clupea sprattus* L.) de la costa noroeste de España".
- 27.—Josefa SANZ-ECHEVERRÍA: "Notas sobre otolitos de peces procedentes de las costas del Sáhara. Segunda parte".
- 28.—Guillermo COLOM: "Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Estudio de los Foraminíferos de muestras de fondo recogidas entre los Cabos Juby y Bojador".

(Sigue en tercera página de la cubierta.)

ESTUDIO DE LOS WOLFRAMATOS
COMO AGENTES INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN

Por J. GARCÍA Y J. MARTÍN

**Estudio de los wolframatos como agentes
inhibidores de la corrosión**



Estudio de los volúmenes como agentes
inhibidores de la corrosión

Digitized by the Internet Archive
in 2025

ESTUDIO DE LOS WOLFRAMATOS COMO AGENTES INHIBIDORES DE LA CORROSION

Por J. ARAVIO-TORRE y A. ARÉVALO

La Sección de Físicoquímica del Instituto Español de Oceanografía se ocupa, entre otros problemas, de la corrosión metálica y de todos aquellos procesos que puedan evitarla o disminuirla. No es de extrañar, pues, que se haya prestado la debida atención a este problema desde hace algún tiempo; y, por estar íntimamente relacionado con él, al estudio de las pinturas, ya que ha de considerarse el empleo de éstas como el procedimiento mejor y más práctico para la protección de grandes estructuras metálicas.

Se han publicado ya dos trabajos sobre este tema; el primero de ellos de generalidades (1); el segundo, experimental (2), trata de la protección activa de los pigmentos. En este último trabajo se estudia la eficacia de los pigmentos cuando, por cualquier circunstancia (rozamiento, choque, etc.), ha quedado parte de la base metálica al descubierto y expuesta, por lo tanto, a la acción destructiva del medio corrosivo. Parece lógico suponer que la acción protectora del pigmento sobre la zona descubierta es la de un inhibidor, ya que la acción meramente aislante ha desaparecido.

Así, por lo tanto, los pigmentos oxidantes que puedan pasivar al hierro serían los mejores para su protección, desde este punto de vista, y por ello hemos encontrado que el minio, entre los pigmentos ensayados, es uno de los que han dado mayor protección activa. Los cromatos, en cambio, no han proporcionado la eficacia que era de esperar atendiendo al valor del potencial como índice de bondad del pigmento; no obstante, si se considera el aspecto superficial del hierro, la corrosión, con el empleo de aquéllos, ha sido muy pequeña. El orden decreciente en eficacia viene encabezado por a) minio, b) cromato de cinc, c) cromato

**CUADRO NÚM. 1.—Potenciales de las probetas
sumergidas en agua destilada.**

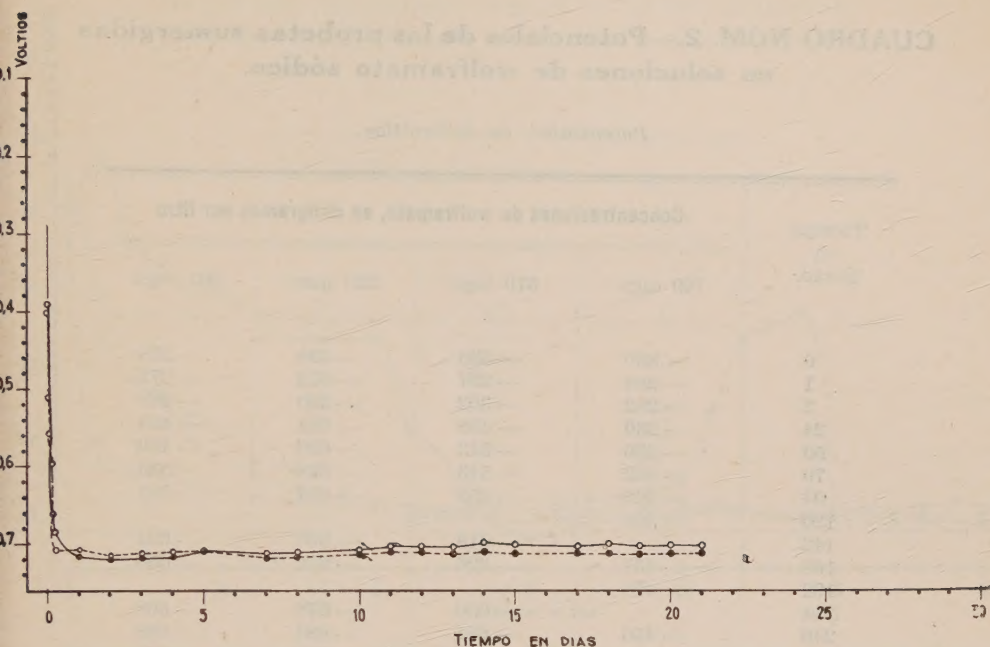
Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	PROBETAS	
	Núm. 1	Núm. 2
0	— 392	— 400
1	— 558	— 508
3	— 660	— 594
4	— 684	— 706
24	— 716	— 708
50	— 718	— 718
70	— 718	— 712
94	— 718	— 710
120	— 709	— 708
168	— 712	— 713
192	— 712	— 714
240	— 708	— 711
264	— 702	— 708
288	— 702	— 710
312	— 704	— 712
336	— 698	— 710
360	— 700	— 712
408	— 702	— 710
432	— 700	— 712
456	— 702	— 712
480	— 702	— 712
504	— 702	— 712

de plomo, etc. Esto nos hace ver con claridad (3) que la acción protectora es debida al ion oxidante que se encuentra en la solución corrosiva; no debe, por tanto, extrañar que el cromato de cinc sea más eficaz que el cromato de plomo, puesto que, siendo superior la solubilidad del primero, la concentración del ion cromato es mayor en este caso.

La protección activa de los pigmentos es semejante a la acción protectora de los inhibidores, y para convertir un inhibidor en un pigmento activo solamente se necesita transformarlo en un compuesto poco soluble, para que, en su actuación como tal, la cantidad que pase a la solución actúe de modo que proteja por pasivación la base metálica.

En este trabajo nos vamos a ocupar de la acción inhibidora del wolframato sódico, ya que, teniendo en cuenta la posición del wolframio



GRÁFICA 1.ª—Curvas potencial-tiempo de dos probetas de hierro sumergidas en agua destilada.

en el sistema periódico, su comportamiento debe ser semejante al de los cromatos. También, y por la misma razón, se ha intentado utilizar el molibdato, pero éste no ha dado el resultado que era de esperar.

Creemos que es de mucho interés todo lo referente a la acción de nuevos inhibidores, que modernamente han encontrado una aplicación muy amplia (4, 5, 6, 7, 8 y 9). En particular, se utilizan para proteger los tubos contra la corrosión por aguas potables (10), refrigerantes (11 y 12), calderas, etc.

Ha de tenerse presente que cada inhibidor es activo solamente en un campo limitado de pH, y que determinadas clases de sustancias inhibidoras, si su concentración es insuficiente, pueden llegar a ser peligrosas porque tienden a concentrar la corrosión en ciertos puntos de las instalaciones y se producen picaduras y desgastes muy graves (13). Como se trata de estudiar los wolframatos por su parentesco con los cromatos, ha de tenerse en cuenta la concentración, pues el cromato potásico está incluido entre los *inhibidores peligrosos* (3). Menos interés tiene el con-

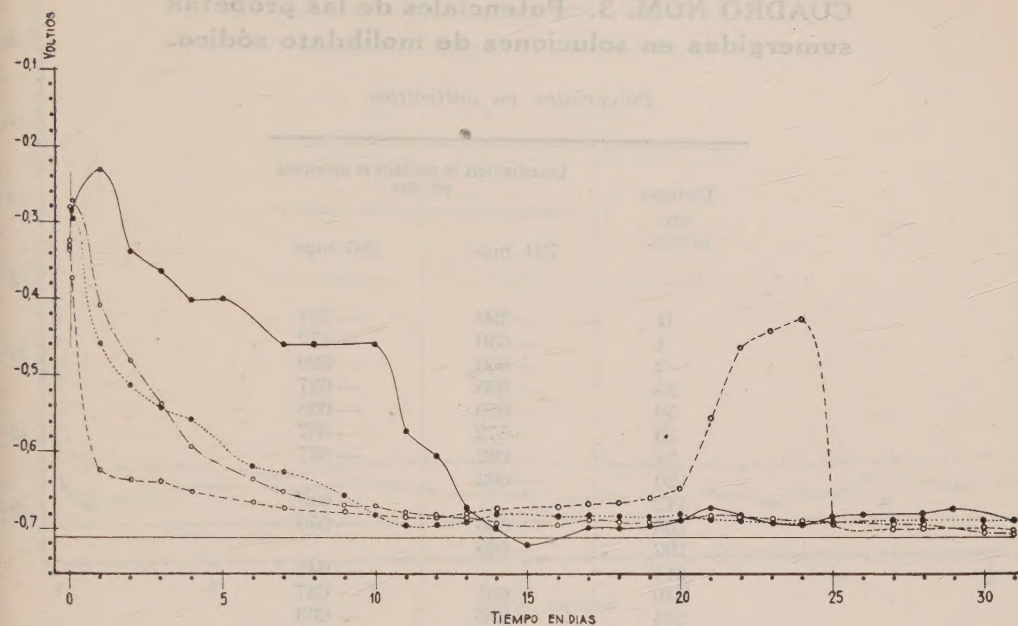
CUADRO NÚM. 2.—Potenciales de las probetas sumergidas en soluciones de wolframato sódico.

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	Concentraciones de wolframato, en miligramos por litro			
	769 mgs.	519 mgs.	339 mgs.	267 mgs.
0	— 330	— 336	— 324	— 278
1	— 284	— 294	— 372	— 272
2	— 282	— 302	— 390	— 288
24	— 230	— 458	— 624	— 408
50	— 336	— 513	— 636	— 480
70	— 362	— 543	— 638	— 536
94	— 400	— 558	— 651	— 591
120	— 398			
142		— 618	— 666	— 634
168	— 457	— 626	— 672	— 650
192	— 458			
214		— 656	— 678	— 668
240	— 456	— 681	— 681	— 668
264	— 571	— 694	— 683	— 678
288	— 602	— 694	— 682	— 684
312	— 671	— 690	— 680	— 685
336	— 698	— 680	— 675	— 692
360	— 720			
384		— 684	— 671	— 692
408	— 697	— 682	— 666	— 686
432	— 698	— 684	— 664	— 690
456	— 696	— 685	— 658	— 690
480	— 686	— 682	— 646	— 686
504	— 672	— 686	— 554	— 684
528	— 683	— 687	— 461	— 685
552	— 690	— 693	— 440	— 689
576	— 694	— 691	— 425	— 689
600	— 683	— 688	— 690	— 692
624	— 681			
648		— 688	— 699	— 694
672	— 680	— 686	— 699	— 696
696	— 676			
720		— 691	— 701	— 705
744	— 690	— 692	— 704	— 706

trol del pH, ya que en este trabajo solamente se ha operado con agua destilada, por lo que el pH tendrá siempre un valor próximo a 7.

Para el estudio de la eficacia de los inhibidores se han utilizado los valores de los potenciales que se obtienen al introducir las probetas en



GRÁFICA 2.ª—Curvas potencial-tiempo de probetas sumergidas en soluciones de wolframato sódico.

0,267 grs. por litro 0,339 grs. por litro — — — — —
 0,519 grs. por litro 0,769 grs. por litro —————

las soluciones corrosivas, siguiendo el mismo criterio de nuestro trabajo anterior; es decir, que la disminución del valor del potencial (sin tener en cuenta el signo) supone un aumento de la actividad protectora, mientras que un aumento en el valor del potencial indica un incremento de la corrosión. A distintas concentraciones del inhibidor se trazan las curvas potencial-tiempo, y éstas servirán para estudiar el comportamiento de aquél. Estos ensayos serán complementados por medio de la pérdida de peso que experimentan las probetas a concentraciones y condiciones idénticas a las en que se realizaron las medidas de potencial.

Trabajos experimentales.

Los primeros ensayos fueron encaminados a comprobar si efectivamente el wolframato y el molibdato se comportaban como se había previsto. También era necesario conocer, aunque sólo fuese de un modo

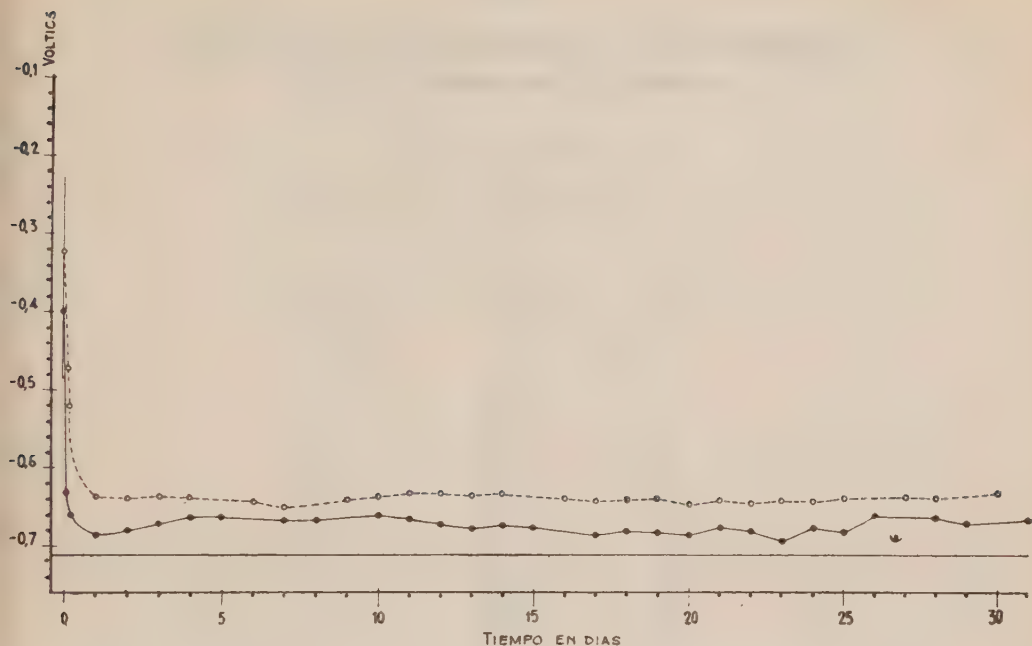
CUADRO NÚM. 3.—Potenciales de las probetas sumergidas en soluciones de molibdato sódico.

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	Concentraciones de molibdato en miligramos por litro	
	794 mgs.	395 mgs.
0	— 399	— 324
1	— 630	— 472
2	— 660	— 520
24	— 685	— 637
50	— 680	— 638
70	— 672	— 637
94	— 662	— 637
120	— 662	
142		— 643
168	— 666	— 650
192	— 666	
214		— 644
240	— 661	— 637
264	— 665	— 633
288	— 673	— 633
312	— 678	— 634
336	— 674	— 632
360	— 676	
384		— 640
408	— 686	— 642
432	— 682	— 641
456	— 682	— 639
480	— 683	— 647
504	— 676	— 641
528	— 682	— 644
552	— 694	— 642
576	— 677	— 643
600	— 682	— 638
624	— 662	
648		— 638
672	— 664	— 640
696	— 672	
720		— 632
744	— 666	

aproximado, cuáles eran las concentraciones más convenientes de estos inhibidores.

Los ensayos consistieron en la medida de los potenciales de los sistemas formados por las probetas y electrodos normales de calomelanos, sumergidos en los medios corrosivos.



GRÁFICA 3.^a—Curvas potencial-tiempo de dos probetas sumergidas en solución de molibdato sódico.

0,395 grs. por litro — — — — — 0,794 grs. por litro —————

Las soluciones que se emplearon para estos ensayos fueron las siguientes: agua destilada, soluciones de wolframato sódico a concentraciones crecientes (0,267; 0,339; 0,519 y 0,769 gramos por litro) y soluciones de molibdato sódico de concentraciones 0,395 y 0,794 gramos por litro. Con el agua destilada se realizaron dos ensayos.

Se determinó el potencial a intervalos regulares de veinticuatro horas, a excepción del primer día, en que los intervalos fueron menores, y se prosiguieron las observaciones durante un mes, trazándose las correspondientes gráficas potencial-tiempo.

Las probetas empleadas han sido chapas de hierro, obtenidas todas de la misma plancha, y el tratamiento previo a que fueron sometidas fué siempre el mismo.

Los valores de los potenciales obtenidos con agua destilada, wolframato sódico y molibdato sódico se dan en los cuadros 1, 2 y 3. En los

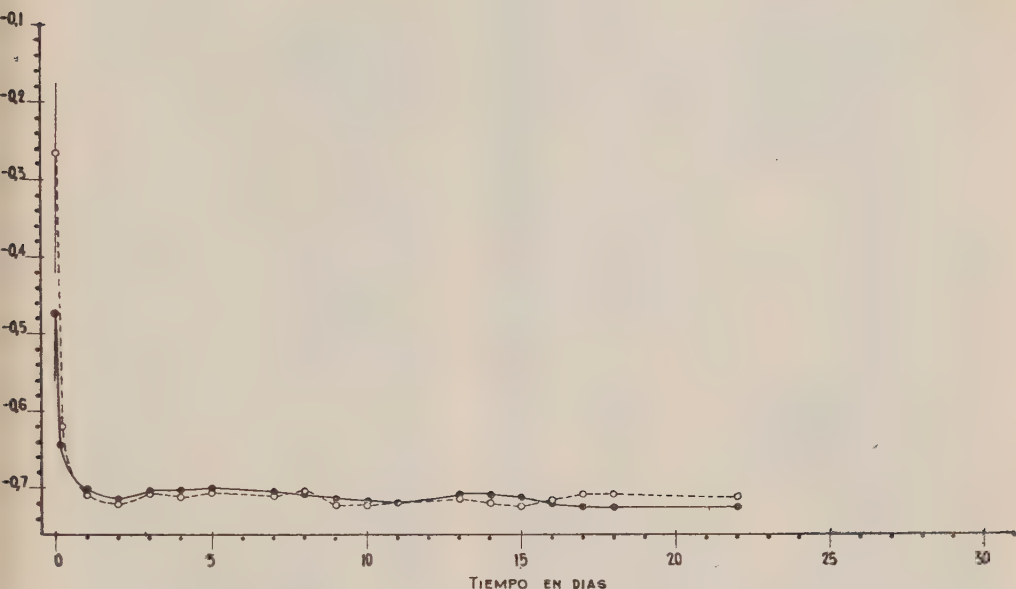
**CUADRO NÚM. 4.—Potenciales de las probetas
sumergidas en agua destilada.**

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	P R O B E T A S	
	Superficie libre.	Superficie cubierta con vaselina.
0	— 262	— 473
3	— 618	— 642
24	— 709	— 701
48	— 719	— 714
72	— 704	— 703
96	— 711	— 702
120	— 704	— 699
168	— 706	— 704
192	— 702	— 707
216	— 721	— 713
240	— 718	— 716
264	— 719	— 718
312	— 712	— 708
336	— 720	— 708
360	— 722	— 712
384	— 714	— 719
408	— 706	— 724
432	— 707	— 724
520	— 712	— 724

gráficos 1, 2 y 3 están representadas las curvas potencial-tiempo obtenidas a partir de dichos datos.

En la gráfica 1 se puede observar que el potencial obtenido con el empleo de agua destilada llega rápidamente al potencial de equilibrio del hierro (en estas condiciones), aproximadamente —710 milivoltios. En las curvas correspondientes al molibdato sódico (gráfica 2), el descenso es casi tan brusco como en el caso del agua destilada, pero, en cambio, el potencial es durante todo el transcurso del ensayo bastante inferior al valor de —710 milivoltios, que tomaremos como potencial de comparación. Al contrario de lo que debería ocurrir, el valor menor del potencial corresponde a la concentración más pequeña del molibdato. Por último, las curvas obtenidas con el empleo de wolframato sódico (gráfica 3) se inician con una cierta inclinación, pendiente que puede



GRÁFICA 4.ª—Curvas potencial-tiempo de dos probetas sumergidas en agua destilada.

Superficie de la solución cubierta con vaselina ————
 Superficie de la solución sin cubrir con vaselina — — — —

ser relacionada con el aumento de concentración, correspondiendo, a excepción de una de ellas, las mayores pendientes a las menores concentraciones. Entre todas ellas, es interesante destacar la forma de la curva correspondiente a la máxima concentración, ya que durante el primer día disminuye, y a partir de un máximo en la curva descende ésta hacia valores mayores del potencial, pero se mantiene durante los diez días primeros en valores considerablemente más bajos del de referencia (-710 milivoltios), lo que prueba que durante este tiempo la corrosión ha debido ser prácticamente nula; a partir de este punto, la curva descende rápidamente y alcanza tres días después valores semejantes a los de las otras concentraciones.

Con el fin de enfocar el problema desde un punto de vista práctico, se ha pensado realizar con los inhibidores anteriormente indicados ensayos por duplicado; unos, con renovación del oxígeno disuelto (aire), y otros sin renovación del mismo. Problema que se presenta en las aguas de alimentación de calderas, ya que en éstas no hay posibilidad de una aireación continuada.

CUADRO NÚM. 5.—Potenciales de las probetas sumergidas en soluciones de wolframato sódico a concentraciones de 0,1 gr. por litro.

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	P R O B E T A S	
	Superficie libre.	Superficie cubierta con vaselina.
0	— 320	— 420
1	— 448	— 578
24	— 659	— 682
72	— 687	— 684
96	— 690	— 682
120	— 702	— 696
148	— 714	— 713
172	— 710	— 708
196	— 712	— 712
240	— 714	— 712
264	— 710	— 716
288	— 713	— 722
312	— 714	— 716
336	— 716	— 718
360	— 708	— 714
408	— 710	— 713
456	— 710	— 718
480	— 708	— 722
504	— 710	— 720
528	— 708	— 724
576	— 716	— 724
624	— 709	— 724
672	— 709	— 730

Se siguió, por lo tanto, la técnica empleada en los ensayos anteriores, con la siguiente modificación: En una de las dos probetas sumergidas en las soluciones corrosivas que contienen el mismo inhibidor y a idéntica concentración, se cubrió la superficie libre del líquido con una capa delgada de vaselina, y en la otra se estudió el comportamiento de la probeta sin aislamiento del aire mediante vaselina.

Ante la exigencia de prolongar cada experimento durante un mes, se simultanearon los distintos ensayos durante este intervalo de tiempo.

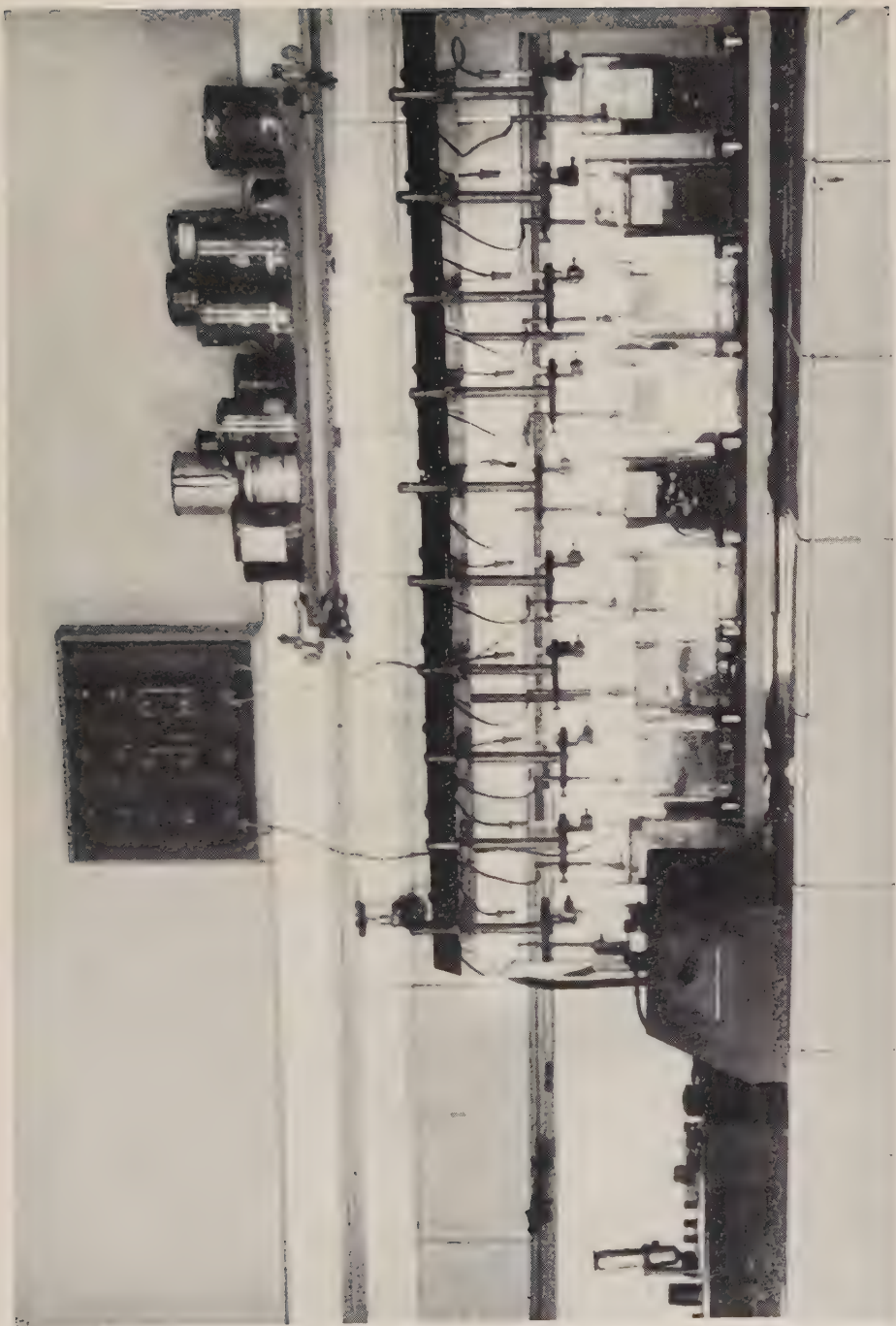
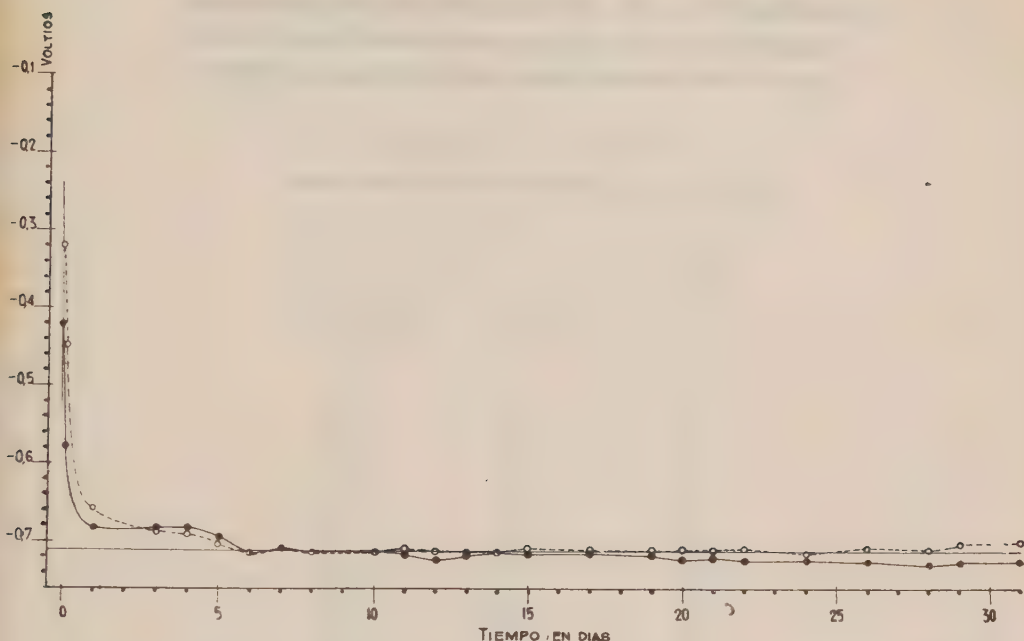


LÁMINA A.—Instalación para las medidas.



GRÁFICA 5.^a—Curvas potencial-tiempo de dos probetas sumergidas en una solución de 0.1 grs. por litro de wolframato sódico.

Superficie de la solución cubierta con vaselina ————
 Superficie de la solución sin cubrir con vaselina — — — — —

Para ello se construyó un bastidor para diez probetas con sus correspondientes vasos y electrodos normales de calomelanos, pudiendo conectarse a voluntad con el potenciómetro las probetas, una a una, mediante un conmutador múltiple. (Lámina A.)

Los ensayos se realizaron primero con agua destilada, y a continuación con soluciones de wolframato sódico a concentraciones crecientes (0,1; 0,304; 0,6; 1,0; 1,2 y 1,5 gramos por litro) en las dos condiciones anteriormente expuestas, es decir, la superficie cubierta y sin cubrir con vaselina.

Los valores del potencial en milivoltios para todos los ensayos, en relación con el tiempo (horas), se encuentran en los cuadros y gráficas 4 a 11, ambos inclusive.

Se observa en la gráfica 4 (agua destilada) que las dos curvas (superficie cubierta y sin cubrir) siguen una marcha análoga, casi idéntica.

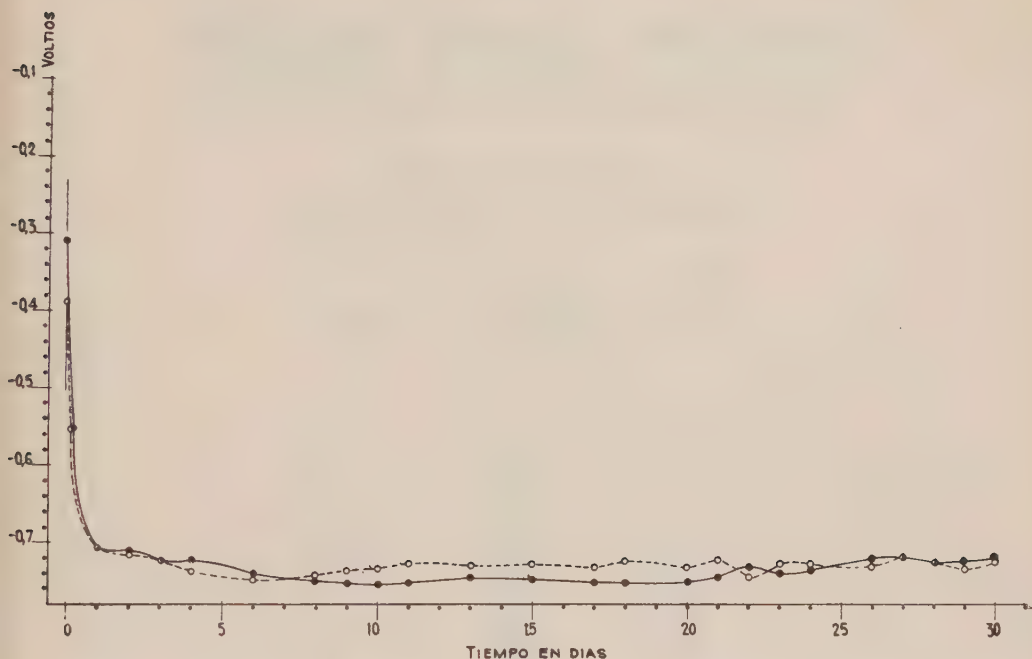
CUADRO NÚM. 6.—Potenciales de las probetas sumergidas en soluciones de wolframato sódico a concentraciones de 0,304 gr. por litro.

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	P R O B E T A S	
	Superficie libre. ,	Superficie cubierta con vaselina.
0	— 386	— 308
2	— 554	— 550
24	— 708	— 706
48	— 714	— 710
72	— 722	— 722
96	— 734	— 722
144	— 746	— 741
192	— 742	— 746
216	— 734	— 754
240	— 734	— 754
264	— 726	— 752
312	— 730	— 745
360	— 728	— 747
408	— 732	— 751
432	— 722	— 752
480	— 732	— 750
504	— 722	— 744
528	— 744	— 730
552	— 726	— 740
576	— 728	— 734
624	— 728	— 728
648	— 718	— 728
672	— 724	— 724
696	— 733	— 724
720	— 720	— 720
744	— 729	— 722

Aplicando con todo rigor el criterio de los potenciales, se llegaría a la conclusión de que en ambos casos la corrosión es de la misma magnitud, cuestión que luego se discutirá relacionándola con la pérdida de peso experimentada por las probetas en las mismas circunstancias.

De la observación de las restantes gráficas se deduce que en los casos de concentraciones de wolframato sódico de 0,1 (gráfica 5), 0,304 (gráfica 6) y 0,6 (gráfica 7) gramos por litro, las dos curvas representativas



GRÁFICA 6.ª—Curvas potencial-tiempo de dos probetas sumergidas en una solución de 0,304 grs. por litro de wolframato sódico.

Superficie de la solución cubierta con vaselina —————
 Superficie de la solución sin cubrir con vaselina - - - - -

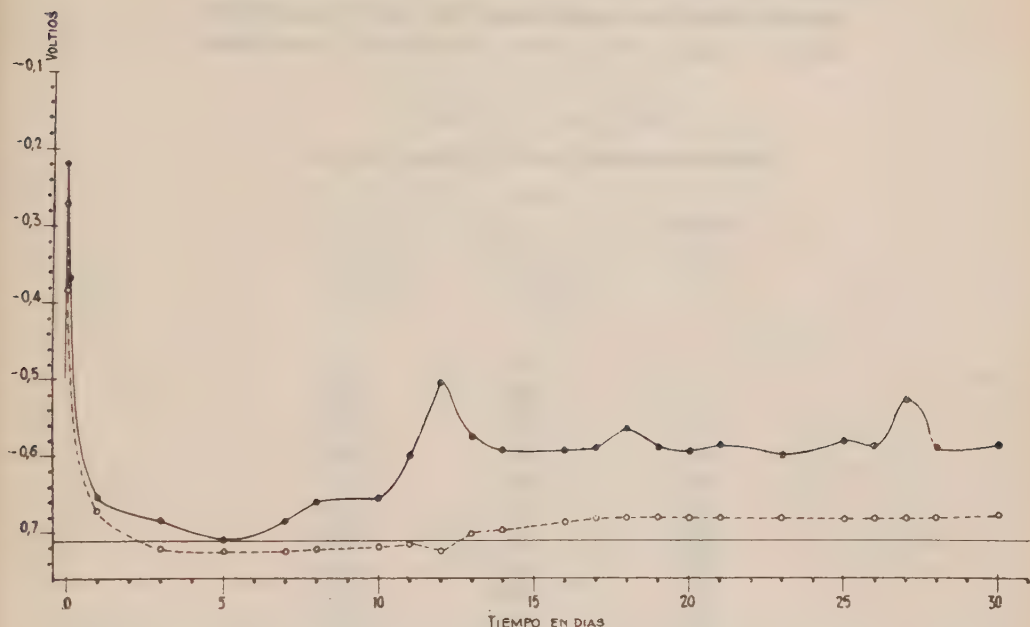
de los potenciales obtenidas cubriendo y sin cubrir la superficie de la solución experimentan una caída brusca durante las primeras veinticuatro horas hasta alcanzar o aproximarse bastante al potencial de -710 milivoltios. Ahora bien, estudiándolas por separado, se observa que en el primer caso (gráfica 5), la marcha de las curvas es idéntica al caso concreto del agua destilada, aunque el valor de -710 milivoltios es alcanzado al sexto día de experimentación y se mantiene casi constante durante todo el tiempo del ensayo. A la concentración 0,304 (gráfica 6), una vez transcurridas las veinticuatro horas, el valor del potencial ha sido superior al de -710 milivoltios durante el resto del ensayo. De lo anterior se deduce, si sólo se tiene en cuenta el potencial como medida de la corrosión, que el inhibidor a estas concentraciones de 0,1 y 0,304 gramos litro no mejora ni empeora la situación. En el último

CUADRO NÚM. 7.—Potenciales de las probetas sumergidas en soluciones de wolframato sódico a concentraciones de 0,6 gr. por litro.

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	P R O B E T A S	
	Superficie cubierta con vaselina.	Superficie libre.
0	— 218	— 270
1	— 366	— 381
24	— 654	— 672
72	— 683	— 720
120	— 709	— 722
168	— 684	— 724
192	— 658	— 721
240	— 656	— 719
264	— 598	— 716
288	— 504	— 724
312	— 576	— 702
336	— 592	— 696
384	— 592	— 688
408	— 588	— 682
432	— 563	— 682
456	— 588	— 682
480	— 594	— 682
504	— 586	— 682
552	— 598	— 682
600	— 580	— 684
624	— 588	— 682
648	— 524	— 682
672	— 590	— 682
720	— 586	— 677

de estos tres casos (gráfica 7), que corresponde a una concentración de 0,6 gramos por litro, se observa ya una marcada divergencia en el curso de las curvas; así, la correspondiente a la probeta sumergida en la solución cuya superficie está cubierta con vaselina, manifiesta valores del potencial menores que el de comparación, alcanzando un valor próximo a los — 600 milivoltios, que se mantiene casi constante hasta el final de la experiencia; mientras que en la curva obtenida con la probeta sumergida en una solución sin protección superficial del aire, los valores del poten-



GRÁFICA 7.^a—Curvas potencial-tiempo de dos probetas sumergidas en una solución de 0,6 grs. por litro de wolframato sódico.

Superficie de la solución cubierta con vaselina ————
 Superficie de la solución sin cubrir con vaselina - - - - -

cial son superiores al de comparación en el intervalo de dos a trece días, ambos inclusive; la curva adquiere después valores para el potencial inferiores a los -710 milivoltios y permanece prácticamente constante en un valor cercano a los -680 milivoltios. Si, como se ha hecho en los dos casos anteriores, se intenta explicar el fenómeno de la corrosión por los valores dados del potencial, se llegaría a la conclusión de una acción protectora más eficaz en el caso de la probeta sumergida en una solución cuya superficie está cubierta con vaselina.

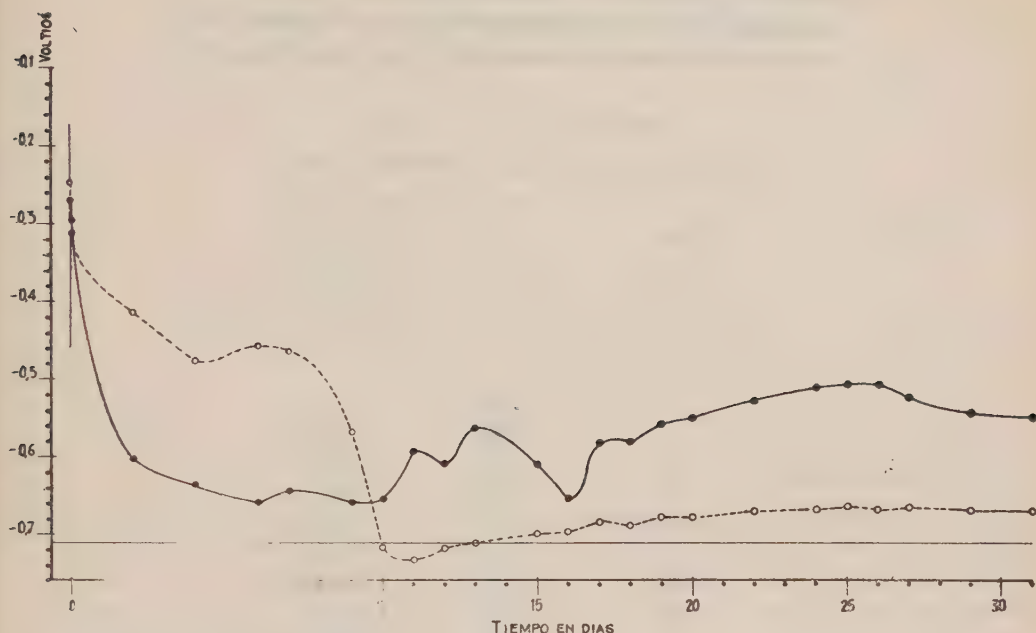
En las gráficas números 8, 9, 10 y 11, que corresponden a concentraciones de wolframato sódico de 0,8; 1,0; 1,2 y 1,5 gramos por litro, la mencionada caída brusca del potencial en los primeros momentos de la experiencia, únicamente se observa en los casos en que la superficie de la solución está cubierta con vaselina, mientras que en el caso contrario la pendiente es suave durante el transcurso de unos diez días aproximadamente. No obstante, ambas curvas se cruzan, ya que los poten-

CUADRO NÚM. 8.—Potenciales de las probetas sumergidas en soluciones de wolframato sódico a concentraciones de 0,8 gr. por litro.

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	P R O B E T A S	
	Superficie cubierta con vaselina.	Superficie libre.
0	— 268	— 246
1	— 295	— 312
48	— 602	— 413
96	— 635	— 470
144	— 657	— 456
168	— 644	— 462
216	— 658	— 566
240	— 653	— 716
264	— 592	— 736
288	— 608	— 718
312	— 562	— 712
360	— 608	— 698
384	— 653	— 696
408	— 581	— 683
432	— 578	— 688
456	— 556	— 678
480	— 548	— 679
528	— 526	— 670
576	— 510	— 666
600	— 504	— 664
624	— 506	— 668
648	— 522	— 666
696	— 542	— 668
744	— 547	— 670

ciales en el intervalo de cinco a diez días siguen una marcha inversa, tendiendo a disminuir los de las probetas que no tienen renovación de aire, después de haber alcanzado un valor máximo próximo a los — 660 milivoltios, y aumentan, por el contrario, en el caso inverso, como ya se ha dicho. Pasado este tiempo, las curvas siguen, en líneas generales, la marcha anterior; es decir, que sin renovación de aire se llega a alcanzar a los treinta días un valor de unos 100 milivoltios menos que con aire renovado, con la única excepción de la última (gráfica II), en la que el potencial de ambas curvas llega a valores prácticamente idénticos.



GRÁFICA 8.^a—Curvas potencial-tiempo de dos probetas sumergidas en una solución de 0,8 grs. por litro de wolframato sódico.

Superficie de la solución cubierta con vaselina ————
 Superficie de la solución sin cubrir con vaselina - - - - -

al cabo de los veinticuatro días y se mantienen así constantes hasta el final de la experiencia. Si se razona, como en los casos anteriores, solamente sobre el valor del potencial, se deduciría que la protección inhibidora (a igual concentración) es muchísimo más eficaz cuando la probeta se halla sumergida en un medio corrosivo con inhibidor y sin renovación de aire, que en las mismas condiciones pero con renovación de éste.

A la vista de estos hechos, y poniendo en juego solamente el valor de los potenciales, se podría llegar a la conclusión de que las concentraciones de 0,1 y 0,304 gramos por litro no mejoran la situación o la empeoran ligeramente. A partir del valor de 0,6 gramos por litro se observa ya una franca protección; ésta aumenta con la concentración, y se alcanza el máximo valor protector a la concentración de 1,2 gramos por litro.

Con el fin de estudiar en conjunto las diferentes gráficas y tener así una imagen más exacta del proceso de inhibición, con aireación y sin ella,

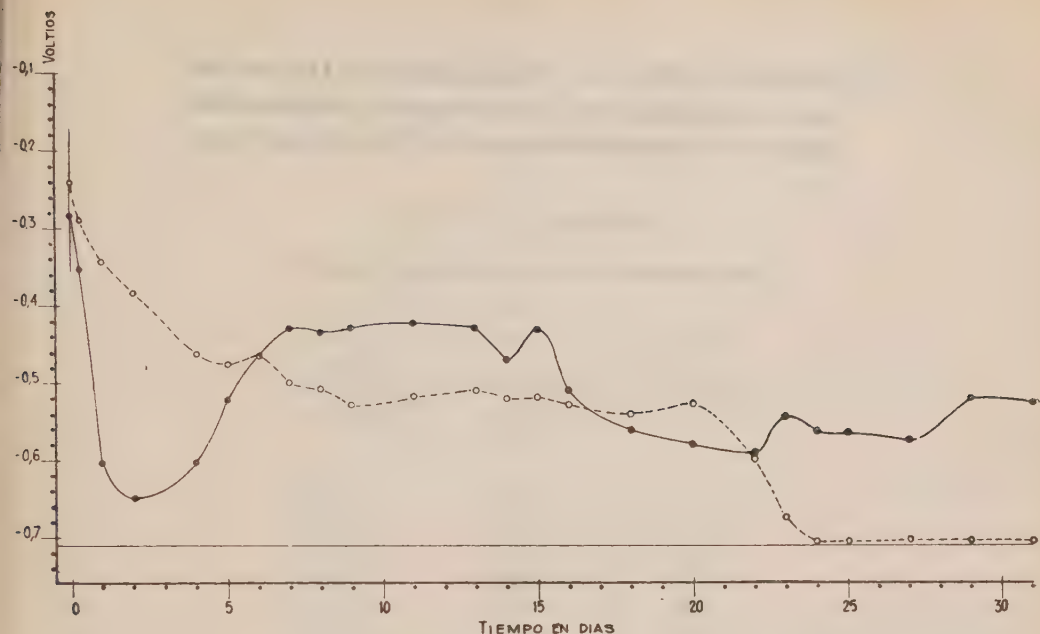
CUADRO NÚM. 9.—Potenciales de las probetas sumergidas en soluciones de wolframato sódico a concentraciones de 1 gr. por litro.

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	P R O B E T A S	
	Superficie libre.	Superficie cubierta con vaselina.
0	— 240	— 282
10	— 288	— 352
24	— 342	— 602
48	— 382	— 644
96	— 461	— 600
120	— 474	— 520
144	— 464	— 463
168	— 498	— 428
192	— 506	— 434
216	— 526	— 428
264	— 516	— 420
312	— 508	— 428
360	— 518	— 468
384	— 518	— 422
432	— 526	— 500
480	— 540	— 560
528	— 526	— 578
576	— 598	— 589
600	— 672	— 542
648	— 704	— 502
696	— 705	— 584
744	— 704	— 573
	— 704	— 518
	— 704	— 522

durante el transcurso de los treinta días, se ideó que lo mejor sería recurrir a una representación gráfica de los potenciales medios (deducidos de los valores dados en los distintos cuadros) en relación con las correspondientes concentraciones del inhibidor.

Si se observa la gráfica obtenida (número 12), se ve claramente que en el intervalo de concentraciones de 0,1 a 0,3 gramos por litro de wolframato sódico el potencial aumenta, y que a partir de 0,3 gr/litro los valores del potencial, con aireación y sin ella, disminuyen progresivamente



GRÁFICA 9.ª—Curvas potencial-tiempo de dos probetas sumergidas en solución de 1 gr. por litro de wolframato sódico.

Superficie de la solución cubierta con vaselina —————
 Superficie de la solución sin cubrir con vaselina - - - - -

con la concentración del inhibidor, hasta un valor mínimo (máximo de la curva), que corresponde a la concentración de 1,2 gramos por litro. Con valores superiores a 0,3 gramos por litro de la concentración del inhibidor se observa siempre que los potenciales de la curva obtenida experimentalmente sin aireación son siempre menores que con aireación.

Con objeto de comprobar cuantitativamente estas medidas de potenciales se han determinado las pérdidas de peso experimentadas por las mismas probetas expuestas, en idénticas condiciones y durante el mismo tiempo; los valores obtenidos son los siguientes:

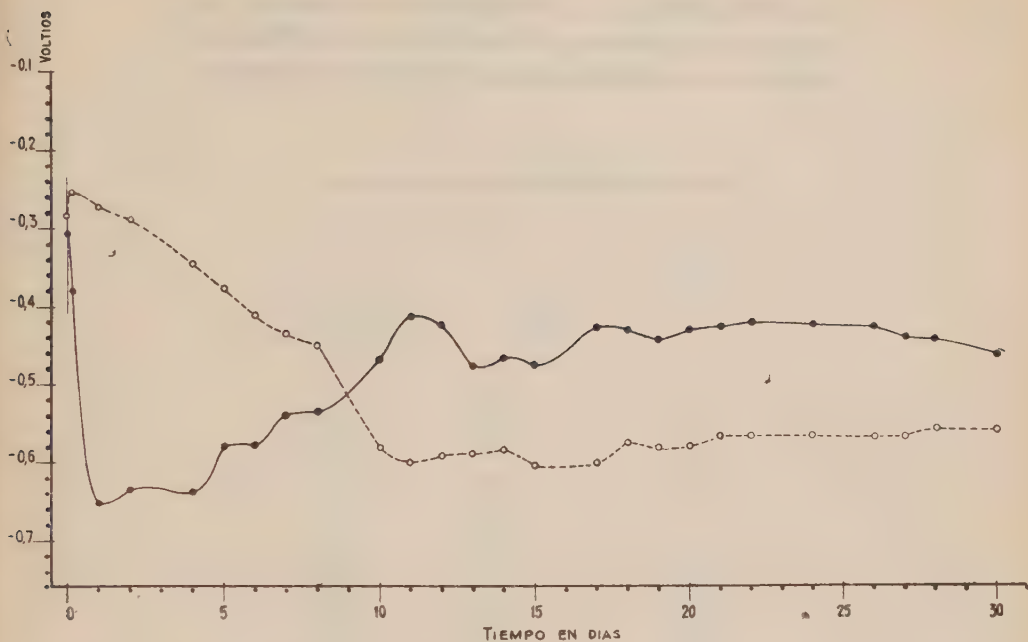
	Aireada.	Sin airear.	Concentración del inhibidor.
Pérdida de peso... ..	32,0 mgs/cm ²	2,7 mgs/cm ²	Ausente.
» »	4,4 mgs/cm ²	1,6 mgs/cm ²	0,1 gr/litro.
» »	3,3 mgs/cm ²	1,7 mgs/cm ²	0,5 gr/litro.
» »	0,1 mgs/cm ²	0,0 mgs/cm ²	1,0 gr/litro.

CUADRO NÚM. 10.—Potenciales de las probetas sumergidas en soluciones de wolframato sódico a concentraciones de 1,2 gr. por litro.

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	P R O B E T A S	
	Superficie libre.	Superficie cubierta con vaselina.
0	—284	—305
3	—252	—378
24	—272	—650
50	—288	—634
90	—343	—636
120	—374	—578
144	—401	—576
168	—434	—537
192	—448	—534
240	—580	—466
264	—598	—411
288	—589	—421
312	—588	—474
336	—582	—464
360	—601	—473
408	—599	—424
432	—574	—428
456	—578	—440
480	—576	—426
504	—564	—422
528	—564	—416
570	—564	—420
624	—564	—422
648	—564	—436
672	—554	—438
720	—554	—458

En los tres últimos pares de valores (con aireación y sin ella) se observa que la corrosión disminuye a medida que la concentración del inhibidor crece, llegando a ser prácticamente nula cuando ésta es de 1,0 gramo por litro; por tanto, en este caso, como a concentraciones superiores con las que la corrosión ha sido nula, las probetas presentan un aspecto brillante, sin la aparición de óxido férrico hidratado (orín). Como



GRÁFICA 10.^a—Curvas potencial-tiempo de dos probetas sumergidas en solución de 1,2 grs. por litro de wolframato sódico.

Superficie de la solución cubierta con vaselina —————
 Superficie de la solución sin cubrir con vaselina - - - - -

confirmación de lo deducido de la gráfica 12, a igual concentración de wolframato sódico la corrosión siempre es menor en las probetas sin aireación. De la mencionada gráfica se deduce que el máximo valor protector corresponde a concentraciones de 1,2 gr/litro, y ahora se tiene una confirmación de ello, ya que a 0,1 gr/litro y a concentraciones superiores la pérdida de peso es nula. Todo ello viene a confirmar que las medidas del potencial concuerdan de un modo relativo con las pérdidas de peso; ahora bien, tal aseveración no se cumple en el primer par de valores (agua destilada), pues en la gráfica 4 (agua destilada) los potenciales son prácticamente los mismos durante todo el tiempo de la experiencia, mientras que la pérdida de peso de la probeta con posible llegada de aire es aproximadamente diez veces mayor que la de la que está sin posibilidad de aireación; esto es debido a que, en el último caso, al desaparecer el oxígeno, una vez consumido éste, la corrosión tiende a paralizarse.

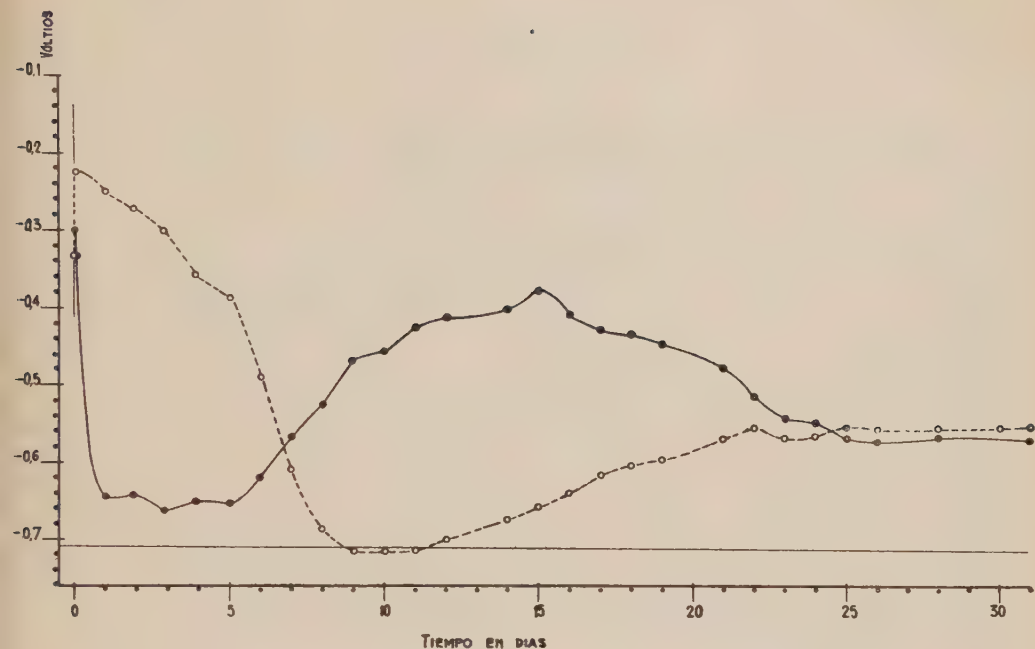
CUADRO NÚM. 11.—Potenciales de las probetas sumergidas en soluciones de wolframato sódico a concentraciones de 1,5 gr. por litro.

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	P R O B E T A S	
	Superficie libre.	Superficie cubierta con vaselina.
0	— 330	— 298
1	— 224	— 332
24	— 250	— 644
46	— 272	— 641
70	— 300	— 662
94	— 356	— 650
120	— 386	— 652
144	— 488	— 618
168	— 608	— 564
192	— 682	— 523
216	— 712	— 464
240	— 713	— 454
264	— 712	— 422
288	— 697	— 410
336	— 672	— 399
360	— 656	— 376
384	— 638	— 406
408	— 614	— 425
432	— 602	— 431
456	— 595	— 445
504	— 566	— 476
528	— 556	— 512
552	— 566	— 540
576	— 563	— 546
600	— 553	— 565
624	— 554	— 569
672	— 551	— 565
720	— 552	— 567
748	— 550	— 568

Conclusiones.

De todo lo anterior se puede deducir que la eficacia del wolframato sódico se inicia a la concentración de 0,3 gr/litro; a esta tasa aún hay



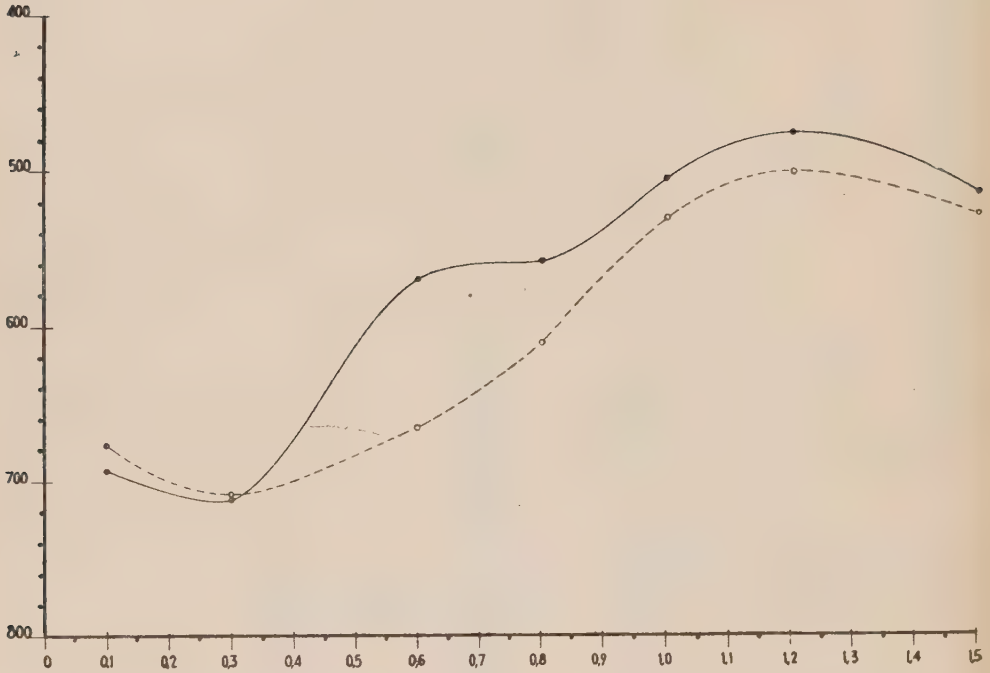
GRÁFICA 11.^a—Curvas potencial-tiempo de dos probetas sumergidas en solución de 1,5 grs. por litro de wolframato sódico.

Superficie de la solución cubierta con vaselina —————
 Superficie de la solución sin cubrir con vaselina - - - - -

corrosión; a concentraciones superiores su eficacia es creciente, hasta llegar a paralizarse totalmente la corrosión con valores de 1,2 gr/litro. W. D. Robertson (14), en este mismo año, con métodos experimentales diferentes a los nuestros, llega a la conclusión de que la corrosión del hierro se paraliza totalmente cuando la concentración de wolframato sódico es de 10^{-3} moles por litro, que corresponde aproximadamente a 0,3 gramos por litro, que, según nuestros resultados, es cuando se inicia la protección.

Se puede también manifestar que la corrosión es nula cuando los valores de los potenciales son muy bajos, aunque cuando son altos puede, en algunos casos, no ser muy acentuada la corrosión (caso de la probeta sumergida en agua destilada cuya superficie está cubierta con vaselina).

Como era previsible, la corrosión es mucho menos intensa sin renovación del aire que con ella.



GRÁFICA 12.^a—Curvas potencial medio-concentración wolframato sódico. (Las ordenadas expresan los potenciales en milivoltios, y las abscisas, concentración en gramos por litro.)

Superficie de la solución cubierta con vaselina —————
Superficie de la solución sin cubrir con vaselina - - - - -

B I B L I O G R A F I A

1. J. ARAVIO-TORRE: "Contribución al estudio de las pinturas submarinas para barcos de acero. I. Generalidades".—*Notas y Resúmenes*, serie II, número 139. Instituto Español de Oceanografía.
2. E. JIMENO, S. MEDINA CASTELLANOS y J. ARAVIO-TORRE: "Estudio de la protección activa de los pigmentos".—Febrero, 1950: *Boletín del Instituto Español de Oceanografía*, núm. 25.
3. U. R. EVANS: *Introducción a la corrosión metálica*, 1950. — Barcelona; Marín, ed.
4. W. MACHU: *Koll. Zeits.*, 1938, 82, pág. 240; *Korr. Met.*, 1938, 14, pág. 234; *Trans. Electroch. Soc.*, 1939, 76, pág. 333.
5. W. G. IMHOFF: *Wire*, 1946, pág. 673.
6. G. HATTA ET LECLERC: *Chimie Ind.* núm. spec.; *Journ. Lutte Corr.*, 1939, 41, página 292.
7. U. R. EVANS: *Metallic corrosion, passivity and protection*, 1946.
8. U. R. EVANS: *Journ. Chem. Soc.*, 1946, pág. 207; *Journ. of Corrosion*, 1946, 43.
9. U. R. EVANS: *Ind. Eng. Chem.*, 1945, 37, 703.
10. F. N. SPELLER: *Blast furnace and steel plant*, 1945, septembre.
11. M. DARRIN: *Ind. Eng. Chem.*, 1946, 38.
12. M. DARRIN: *Ind. Eng. Chem.*, 1946, 38.
13. L. CAVALLARO: *Métaux et Corrosion*, 24 année. Juillet-août, 1948; volumen XXIII, núm. 275-276, págs. 184-190.
14. W. D. ROBERTSON: *Jour. of the Electrochem. Soc.*, vol. 98, núm. 3; March, 1951; pág. 94.

- 29.—Joaquín GÓMEZ DE LLARENA: "Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Observaciones sobre los sedimentos recogidos entre los Cabos Juby y Bojador".
- 30.—Luis BELLÓN: "Pesca y utilización del Boquerón y de la Sardina en las costas de Málaga".
- 31.—José M.^a NAVAZ: "Contribución al estudio de los Escómbridos de la costa vasca (atún, bonito y melva)".
- 32.—José M.^a NAVAZ y Francisco de P. NAVARRO: "Nuevos datos sobre la sardina y la anchoa de la costa vasca".
- 33.—R. FERNÁNDEZ y F. de P. NAVARRO: "Observaciones sobre la sardina de Santander (octubre de 1948 a octubre de 1949)".
- 34.—Emma BARDÁN y F. de P. NAVARRO: "Nuevos datos sobre la sardina de Málaga".
- 35.—Miguel MASSUTÍ, Teresa VALLS y F. de P. NAVARRO: "Nuevas observaciones sobre la sardina y la alacha de Baleares".
- 36.—Fernando LOZANO: "Notas sobre el Bonito del Norte o Albacora [*Germo alalunga* (Gml.)] de Galicia".
- 37.—Miguel MASSUTÍ y Francisco de P. NAVARRO: "Tintínidos y Copépodos planctónicos del Mar de Alborán (Campaña del *Xauen* en agosto y septiembre de 1948)". (Con una breve necrología del Dr. Massutí.)
- 38.—Campaña del "MALASPINA" en enero de 1950 en aguas del Sáhara, desde Punta Durnford a Cabo Barbas.—Registro de operaciones.
- 39.—M.^a Dolores GARCÍA PINEDA: "Efectos del lavado previo en la extracción de componentes útiles de las algas pardas".
- 40.—M.^a Jesús DEL VAL y Dominica MONTEQUI: "Sobre el aislamiento de los componentes glucídicos de las algas pardas".
- 41.—Buenaventura ANDREU: "Consideraciones sobre el comportamiento del ovario de sardina (*Sardina pilchardus* Walb.) en relación con el proceso de maduración y de freza".
- 42.—Miguel OLIVER: "La sardina de la costa noroeste española en 1948 y 1949 (Estudio biométrico y biológico)".
- 43.—R. LÓPEZ COSTA: "Sobre la determinación del nitrógeno nítrico en el agua de mar. I. La resorcina como reactivo de los nitratos".
- 44.—A. FERNÁNDEZ DEL RIEGO: "Determinación del carbónico de los fondos de la ría de Vigo. Cálculo del carbonato disuelto y consecuencias geobiológicas".
- 45.—Angeles ALVARIÑO: "Incrustaciones marinas".

NOTA.—Pedidos y correspondencia al señor Secretario del INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA, Alcalá, 27. Madrid.

